

CE/EP/纳米 SiC 复合材料研究^{*}

王君龙 梁国正 祝保林

(西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072)

摘要 采用纳米 SiC 和环氧树脂 (EP) 对双酚 A 型氰酸酯树脂 (CE) 进行改性。研究了不同含量的纳米 SiC 对 CE/EP/纳米 SiC 复合体系反应性及 CE/EP/纳米 SiC 复合材料力学性能的影响, 采用透射电子显微镜表征了材料的微观形貌, 利用差示扫描量热法研究了固化树脂的热性能。结果表明, 纳米 SiC 对 CE/EP/纳米 SiC 复合体系具有明显的催化作用, 并且能使复合材料的冲击强度提高 123.62%, 弯曲强度提高 140.29%, 有效发挥其增强增韧作用, 还能很好地保持复合材料的耐热性能。

关键词 纳米 SiC 氰酸酯树脂 力学性能

纳米材料具有小尺寸效应、表面与界面效应等特性, 且有大的比表面积, 与基体间具有良好的界面结合, 将纳米材料分散到树脂基体中对其进行改性, 可赋予树脂基复合材料更好的物理力学性能, 并起到增强增韧的作用。与传统的复合材料相比, 纳米材料改性树脂基复合材料具有优于相同组分常规聚合物材料的力学、热学等性能^[1], 因此纳米改性材料被认为是 21 世纪最有前途的材料之一。

双酚 A 型氰酸酯树脂 (CE) 具有优异的力学性能、高的玻璃化转变温度 (T_g)、低的介电常数和介电损耗、低的吸水率、高的热稳性能, 以及良好的成型加工性和尺寸稳定性^[2-4], 已被用于生产高频印刷线路板、高性能透波复合材料等。但是, 由于固化的 CE 交联密度大, 分子中的三环结构高度对称造成其韧性不足, 与目前普遍采用的环氧树脂 (EP) 相比, 其韧性方面的欠缺在一定程度上阻碍了 CE 的广泛应用^[5-6]。目前对 CE 的改性研究大多集中在增强增韧上, 用弹性体增韧改性已取得阶段性成果^[7-8], 但在提高其韧性的同时, 却使其刚度、强度和使用温度大幅度降低。

鉴于纳米材料的优异特性, 笔者采用纳米 SiC 和 EP 对 CE 进行改性, 研究了纳米 SiC 对 CE/EP/纳米 SiC 复合体系凝胶时间的影响, 采用差示扫描量热 (DSC) 法研究了固化产物的热性能, 利用透射电子显微镜 (TEM) 表征了材料的微观结构, 期望 CE/EP/纳米 SiC 复合材料的力学性能得到一定程度的改善, 从而扩大 CE 的应用范围。

1 实验部分

1.1 主要原料

CE: 双酚 A 型, 工业品, 中国航空工业济南特种结构研究所;

EP: E-51 型, 环氧值 0.52 eq/100 g, 工业品, 无色透明粘稠液体, 无锡环氧树脂厂;

纳米 SiC: 粒径 40 ~60 nm, 灰绿色超细粉末, 合肥开尔纳米发展有限公司。

1.2 主要仪器

DSC 仪: 204DSC 型, 德国耐弛集团;

万能试验机: XWW-10 系列, 承德金建检测仪器有限公司;

悬臂梁冲击试验机: XBL 型, 深圳凯强利实验仪器有限公司;

TEM: H-600 型, 日本日立公司。

1.3 试样制备

将 CE 与 EP 按一定比例混合, 在 70℃ 预聚一定时间后, 加入定量的纳米 SiC, 采用高速分散均质机搅拌 1 ~2 min, 注入已预热的模具中, 在约 80℃ 下抽真空 30 min, 转入恒温真空干燥箱, 按 100℃/1 h + 120℃/1 h + 150℃/1 h + 180℃/1 h + 200℃/4 h 的固化工艺固化成型为板材, 再机加工成标准试样。同法制得 EP 改性 CE (CE/EP) 试样。

1.4 性能测试与表征

凝胶时间采用平板小刀法在空气氛围中测定;

DSC 测试条件为: 将 5 ~10 mg 固化树脂置于铝盘中压合密封, 在 N_2 流量为 50 mL/min、升温速率为 10℃/min 条件下测定;

弯曲性能按 GB 2570-1981 测定; 冲击性能按 GB 2571-1981 测定;

微观形貌用 TEM 观察并拍照;

吸水率测试条件为: 将复合材料置于 100℃ 蒸

^{*} 陕西省自然科学基金项目 (2006B25)、陕西省教育厅专项科研计划项目 (06JK303、06JK304)

收稿日期: 2007-03-10

馏水中水煮72 h,吸干水珠后称量并计算。

2 结果与讨论

2.1 CE/EP/纳米SiC复合体系的反应性

关于CE的研究目前遇到了两方面的问题:一是CE完全固化较为困难,常常需要在较高温度下进行长时间反应;二是CE聚合时,三 环交联度愈高,韧性愈差,在一定程度上限制了其应用。图1是加入纳米SiC前后CE/EP复合体系的凝胶时间。

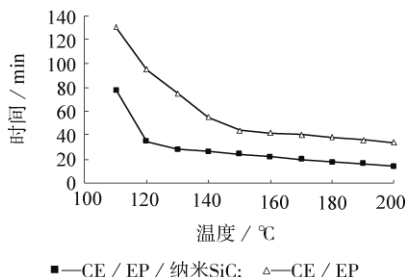


图1 加入纳米SiC前后CE/EP体系凝胶曲线对比

从图1可以看出,加入纳米SiC后,CE/EP/纳米SiC复合体系的凝胶时间缩短,而且在较低温度区间(100~145℃)的缩短程度明显大于其在较高温度区间(145~200℃)的缩短程度。这说明纳米SiC的加入能催化CE/EP/纳米SiC复合体系的固化反应,尤其是在相对较低温度条件下,纳米SiC对CE/EP/纳米SiC复合体系的固化反应过程有较大的促进作用,体系的反应活性比CE/EP体系明显增强。这可能是由于纳米SiC的粒子半径较小、比表面积大、粒子表面缺陷多、活性相对较大的缘故。在高温(>145℃)条件下,CE/EP/纳米SiC复合体系的凝胶时间-温度曲线与CE/EP体系的凝胶时间-温度曲线基本平行,其原因可能是随温度的升高,CE/EP体系中被活化基团的比例增加,其自聚反应成为主要形式,从而使纳米SiC对CE/EP体系的固化影响退居于次要位置。

2.2 CE/EP/纳米SiC复合材料的力学性能

图2示出纳米SiC含量对CE/EP/纳米SiC复合材料力学性能的影响。从图2可以看出,CE/EP/纳米SiC复合材料的力学性能较CE/EP体系有明显的提高,其冲击强度和弯曲强度都表现出随着纳米SiC含量的增加而不断增大的趋势,在纳米SiC的质量分数为1%时,复合材料的冲击强度和弯曲强度最大。与CE/EP体系相比,其冲击强度提高了123.62%,弯曲强度提高了140.29%。当纳米SiC的质量分数超过1%后,材料的冲击强度和弯曲强度降低。纳米SiC对CE/EP/纳米SiC复合材料力

学性能的增强效应,可能是由于随着纳米SiC含量的增加,CE的高对称性及高密度结构受到来自纳米SiC的强迫插入而被改变,使复合材料人为地获得了一定的弹性。同时,由于纳米SiC所固有的高硬度、高分散性和小颗粒度,加之与CE、EP的有效结合,使其受力点的微裂纹区增多,纳米SiC的高硬度又使材料抵抗外力能力增强,从而使其力学性能得到较明显的改善,而当纳米SiC添加到一定程度时,CE高度对称的刚性结构特征遭到较大程度的破坏,且纳米SiC均匀分散的难度加大而出现明显的聚集现象,从而表现出强度逐渐减弱的趋势。

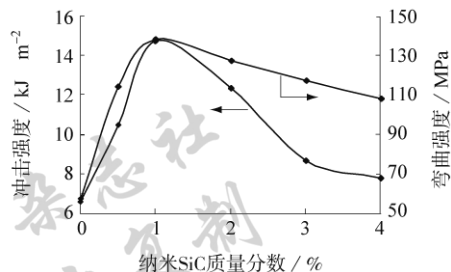


图2 CE/EP/纳米SiC复合材料的力学性能

2.3 CE/EP/纳米SiC复合材料的耐热性

图3为CE/EP体系及纳米SiC质量分数为1%的CE/EP/纳米SiC复合材料的DSC曲线。与CE/EP体系相比,CE/EP/纳米SiC复合体系出现了两个 T_g 峰,而CE/EP体系的DSC曲线上只有一个 T_g 峰,这说明在复合体系中树脂和纳米填料两种组分彼此独立存在,两相界面之间没有发生接枝和共聚现象,也没有发生其它化学反应,两者之间强烈的物理作用及空间效应可能对体系的各项性能起有决定性的作用。从图3可以看出,CE/EP体系的 T_g 为214℃,CE/EP/纳米SiC复合材料的 T_g 为226℃,后者比前者提高了12℃。再一次表明用纳米SiC对CE/EP体系进行改性可以确保其良好的耐热性能。这是由于CE/EP/纳米SiC复合体系中含有苯环、三环等耐热基团,交联密度大,刚性基团排列规整,因而具有良好的耐热性能。除了 T_g 之外,其热变形温度大于200℃,初始分解温度大于440℃,分解速

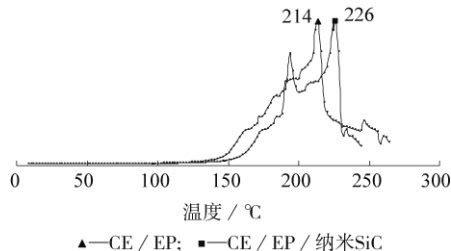


图3 CE/EP体系及CE/EP/纳米SiC复合材料的DSC曲线

率最大时的温度大于 450℃, 这一切都说明用纳米 SiC 对 CE/EP 体系改性可以保持 CE 良好的耐热性能, 当然 EP 的加入对复合材料的耐热性也有一定的影响^[9-10]。

2.4 CE/EP/纳米 SiC 复合材料的微观结构

图 4 是 CE/EP 体系及 CE/EP/纳米 SiC 复合材料的 TEM 照片。从图 4 可以看出, 纳米 SiC 在基体树脂中的分布是以纳米尺寸的方式存在, 平均粒径仍保持在 40 ~ 60 nm; 纳米 SiC 与 CE/EP 基体结合紧密, 界面呈现模糊状态, 二者连接形态良好, 保证了纳米材料对 CE/EP 体系改性作用的有效发挥。

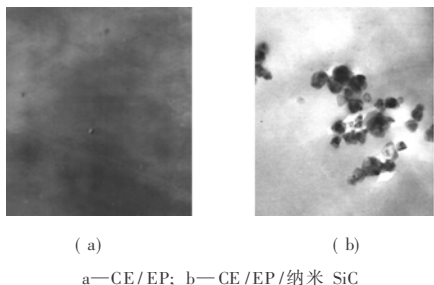


图 4 CE/EP 体系及 CE/EP/纳米 SiC 复合材料的 TEM 照片

2.5 CE/EP/纳米 SiC 复合材料的耐水性

通过固化物吸水率及吸水后热性能的下降程度可以衡量固化材料的耐湿热性能。CE/EP/纳米 SiC 复合材料因结构中含有大量的苯环、三 环及较大的交联密度和较低的空隙率等而具有良好的耐湿热性。图 5 示出 CE/EP/纳米 SiC 复合材料的吸水率随纳米 SiC 含量的增加而变化的情况。经过 100℃ 水煮 72 h 后, 纳米 SiC 的质量分数为 1.0% 和 0.5% 的吸水率分别为 2.89% 和 3.22%, 明显优于 CE/EP 体系(约 3.75%)。但是当纳米 SiC 的质量分数大于 2% 后, 它在体系中的分散程度可能因体系粘度

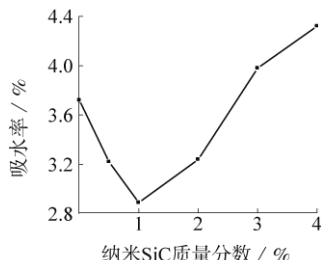


图 5 CE/EP/纳米 SiC 复合材料的吸水率

的加大而变差, 团聚现象成为主要矛盾, 其表面规整性的破坏和纳米 SiC 粒子的表面堆积导致材料的吸水率成倍增加。

3 结论

用纳米 SiC 和 EP 对 CE 改性时, 纳米 SiC 具有明显的催化作用; 可使 CE/EP/纳米 SiC 复合材料的力学性能得到有效的改善, 其冲击强度和弯曲强度分别提高了 123.62% 和 140.29%, 表明纳米 SiC 对 CE/EP 体系具有明显的增强增韧作用。添加适量的纳米 SiC 还可以提高材料的耐湿热性能, 其 T_g 比 CE/EP 体系提高了 12℃, 确保了 CE/EP 基体树脂的良好耐热性能。

参考文献

- [1] McCann K. Nanocomposites the future of automotive plastics[J]. Auto Technology, 2001, 1(6): 50-51.
- [2] Srinivasan S A, McGrath J E. Amorphous phenol phthalein based poly(arylene ether) modified cyanate networks: 1. Effect of molecular weight and backbone chemistry on morphology and toughening[J]. Polymer, 1998, 39(12): 2415-2418.
- [3] Martin M D, Ormaetxea M, Harismendy I R P M, et al. Cure chemo-theology of mixtures based on epoxy resins and ester cyanates[J]. European Polymer Journal, 1999, 35(1): 57-68.
- [4] Mathew D, Reghunadhan N C P, Ninan K N. Bisphenol a dicyanate-novolac epoxy blend: cure characteristics[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74(7): 1675-1678.
- [5] 任鹏刚, 梁国正, 杨洁颖, 等. 环氧改性氰酸酯复合材料工艺性研究[J]. 宇航材料工艺, 2003(5): 26-30.
- [6] Chaplin A, Hamerton I, Heman H M A K, et al. Studying water uptake effects in resins based on cyanate ester/bismaleimide blends[J]. Polymer, 2000, 41(11): 3945-3948.
- [7] Grenier-Loustalot, Lartibau M F, Grenier P. A study of the mechanisms and kinetics of the molten station of non-catalyzed cyanate and epoxy-cyanate systems[J]. European Polymer Journal, 1995, 31(11): 1139-1142.
- [8] 陈平, 郭昕昕. 环氧树脂与氰酸酯共固化反应的研究[J]. 高分子学报, 2000(4): 472-475.
- [9] Harismendy I, Gomez C M, Rio M D M I. Cure monitoring of catalysed cyanate ester resins[J]. Polymer International, 2000, 49(7): 735-738.
- [10] 杨洁颖, 梁国正, 房红强, 等. 环氧改性氰酸酯树脂的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(2): 65-67.

STUDY ON CYANATE /EP/NANO-SiC COMPOSITES

Wang Junlong, Liang Guozheng, Zhu Baolin

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT Cyanate resins were modified by nano-SiC and epoxy resin. The effects of different content of nano-SiC on the reaction mechanism and the mechanical properties were investigated. The morphology was investigated by transmission scanning electron,

and the thermal property was investigated by differential scanning calorimetry. The results indicated that nano-SiC could catalyze cyanate obviously. The impact strength and the flexural strength of cyanate/nano-SiC composites were increased by 223.62% and 240.29% respectively, compared with cyanate composites without nano-SiC. The thermal property could be maintained well by addition of nano-SiC.

KEYWORDS nano-SiC, cyanate, mechanical property

高聚物稳定化研究获新进展

中科院长春应化所经过 4 年努力,在共混高聚物相态结构辐射稳定化及其应用研究方面取得重要进展,解决了高聚物稳定化的技术关键,大幅提高了高聚物共混体系的力学性能。专家认为,该成果为辐射加工改性工程塑料高性能化奠定了良好基础,达国内先进水平,具有可观的应用前景。

中科院长春应化所采用辐射化学方法,研究了 PA1212、PBS 及 PP/EPDM 共混物的辐射效应,共混工艺、条件的选择与控制,共混物的辐射加工等,取得了一系列创新性研究成果:发现了在 TIAC 存在下,PP/EPDM 共混物经低剂量辐照即可取得高的凝胶含量,但仍保持热塑性,可方便地进行成型加工;加工过程中分散相(EPDM)的形态保持不变,制件的冲击强度和维卡耐热温度有大幅度提高,效果与动态硫化相当;该技术较之动态硫化法具有工艺简单、分散相形态及凝胶含量可调控等特点,为通用塑料高性能化开创了新途径。

(中信网)

国内特种工程塑料产业化进程滞后,需借助外力

(1) 科研情况

国际上特种工程塑料的研发有着强烈的军事背景。为打破西方封锁,我国在相关各项研究上都是自主立项、独立研发的。这项任务一直分别由科学院和相关部委的研究所及高等院校来承担。因此,从 20 世纪 60 年代初到 80 年代中期,多个特种工程塑料品种在国内都曾有人进行研究。就实验室阶段的研究而言,我国与国际上的时间差距并不大。当国际上某个品种问世后,我国用 3~5 年也可完成实验室研究。吉林大学特塑研究中心从 20 世纪 70 年代初即开始从事本领域的实验室研发工作,并从“七五”规划开始在国家重点科技攻关计划、国家“863”高技术计划、国防军工新材料配套计划等国家级计划中,担当了聚醚砜(PESU)和聚醚醚酮(PEEK)两个主品种的开发工作,并一直延续至今。另外,四川大学对聚苯硫醚(PPS)的研发也走在了世界前列。

(2) 产业化进程极为滞后

而现实的情况是,我国特种工程塑料从实验室研究走向产业化的时间与国外相差了几十年。实验室研究出成果后,论文也发表了,但后续的工作就没有人做了。以聚酰亚胺(PI)为例,美国杜邦公司在 1960 年开始有商品问世,我国中科院长春应化所同期也完成了实验室的研发,并与相关工厂联合试制出小批量产品,满足过国防军工的急需。但至今也未形成杜邦那样的产业化规模。其他品种的研究历程也大致相似,至今国内上述各品种中,从产业化角度讲,规模最

大的就是 PPS,四川华拓公司已建成了 1000 t/a 的装置,据说即将动工建设 5000 t/a 的生产规模。但目前国外的装置已经达到万吨级,而我国只达到了他们的中试规模,算不上真正的工业化。第二个是 PEEK,吉林大学建设了一套 500 t/a 的装置,目前英国一家公司的生产规模在 2000 t/a。另一个是 PESU,现在国内只有 300 t/a 的规模。

(3) 科研体制必须改革

作为高性能高分子材料,特种工程塑料的中试就需要上百万元。由于体制上的原因,国内科研院所的经费都要伸手向国家要。以列入科技攻关的项目为例,一个项目 100 万元,但国家要分五年支付,一年也只有 20 万元。实际上从实验室成果到中试,只要经费到位,顶多两年就能完成。而这两年的工作却要分五年来完成。

如果要对几个品种进行中试,则需要十几年。资金的缺乏严重影响了产业化的进程。

另外,过去也没有一个企业在实验室成果基础上参与过中试,因为没人愿意掏这个腰包并承担风险。就 PI 来讲,杜邦公司是 20 世纪 60 年代推出来的,长春应化所也几乎在同时研究成功,但到现在快 50 年了,还没有真正形成产业化,这期间虽然哈尔滨材料厂做过中试,但到现在为止大品种的 PI 还是由杜邦公司在控制。国外的情况则不然,几个大品种都是由大公司如杜邦、巴斯夫、ICI、住友化学等公司来做。他们如果看中了一个品种的应用前景,等实验室成果出来以后,肯定会去做中试,中试完成后就会去投产,而且在进行实验室研究时就已经做好了产业化的准备。

(中国鞋网)

双酚 A 酚醛环氧中试装置投产

巴陵石化公司的 1000 t/a 双酚 A 酚醛环氧树脂中试装置已生产 9 批合格产品,经试用各项质量指标满足用户需求。这套中试装置目前能生产 4 个牌号的产品。据介绍,这套中试装置是国内首套高耐热性环氧树脂及固化剂装置,生产的环氧树脂及固化剂不但可用于环氧树脂敷铜板,而且还用于对耐热、阻燃性要求高的环氧树脂层压材料及复合材料、绝缘液体涂料、粉末涂料、电子元件封装等领域。该双酚 A 环氧树脂系列产品的成功开发,填补了国内空白,打破了该系列产品长期依赖进口的局面。

(彭展)

万方交联聚乙烯滚塑新品通过鉴定

金川集团万方实业有限责任公司研发的交联聚乙烯滚塑新产品最近通过由金昌市科技局组织的科技成果评审鉴定。

交联聚乙烯具有优异的耐磨性、耐化学药品性、耐高温性等特性,可为冶金、化工等企业的管道、储槽防腐提供良好的防腐。

(中化报)